(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-14230

(P2002-14230A)

(43)公開日 平成14年1月18日(2002.1.18)

(51) Int.Cl.7		識別記号		FΙ			Ť	-マコード(参考)
G02B	5/30			G 0 2 E	5/30			2H049
B 3 2 B	7/02	103		B 3 2 E	3 7/02		103	2H091
C 0 8 J	5/18	CEP		C 0 8 J	5/18		CEP	4F071
C08L	1/12			C081	. 1/12			4 F 1 0 0
G02F	1/1335	5 1 0		G 0 2 F	1/1335		510	4 J 0 0 2
			審査請求	未請求 諸	求項の数10	OL	(全 20 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号

特顏2000-195673(P2000-195673)

(22)出願日

平成12年6月29日(2000.6.29)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中紹210番地

(72)発明者 伊藤 洋士

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74)代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学補償シート、偏光板および液晶表示装置

(57)【要約】

【課題】 表示品位が経時的に安定し、生産性に優れる 液晶表示装置を提供すること。

【解決手段】 Reレターデーション値が20万至200nmの範囲にあり、Rthレターデーション値が70万至400nmの範囲にあり、そして透湿度が100万至1000g/ m^2 /24hrの範囲にあるポリマーフイルムからなることを特徴とする光学補償シートを液晶表示装置に利用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式 (I) により定義されるR e レターデーション値が 20 乃至 200 n m の範囲にあり、下記式 (II) により定義されるR thレターデーション値が 70 乃至 400 n m の範囲にあり、そして透湿度が 10 0 乃至 100 g / m 2 / 24 h r の範囲にあるポリマーフイルムからなることを特徴とする光学補償シート:

(I) $Re = (nx-ny) \times d$

(II) Rth= $\{(nx+ny)/2-nz\} \times d$ [式中、nxは、フイルム面内の遅相軸方向の屈折率で 10 あり; nyは、フイルム面内の進相軸方向の屈折率であり; nzは、フイルムの厚み方向の屈折率であり; そして、dは、フイルムの厚さである]。

【請求項2】 下記式(I)により定義されるReレターデーション値が20乃至200nmの範囲にあり、下記式(II)により定義されるRthレターデーション値が70乃至400nmの範囲にあるポリマーフィルムと、液晶性化合物を含む光学異方性層とを積層してなる光学補償シートであり、そして該光学補償シートの透湿度が100乃至1000g/m²/24hrの範囲にあることを特徴とする光学補償シート:

(I) $Re = (nx-ny) \times d$

(II) Rth= $\{(nx+ny)/2-nz\} \times d$ [式中、nxは、フイルム面内の遅相軸方向の屈折率であり; nyは、フイルム面内の進相軸方向の屈折率であり; nzは、フイルムの厚み方向の屈折率であり; そして、dは、フイルムの厚さである]。

【請求項3】 前記のポリマーフィルムが、酢化度59.0万至61.5%の範囲にあるセルロースアセテート、およびセルロースアセテート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01万至20質量部含むことを特徴とする請求項1もしくは2に記載の光学補償シート。

【請求項4】 偏光膜の少なくとも一方の面に、請求項 1もしくは2に記載の光学補償シートが貼り合わされて なることを特徴とする偏光板。

【請求項5】 前記の光学補償シートの遅相軸と偏光膜の透過軸とが、実質的に平行になるように配置されていることを特徴とする請求項4に記載の偏光板。

【請求項6】 前記の光学補償シートの遅相軸と偏光膜の透過軸とが、実質的に45度となるように配置されていることを特徴とする請求項4に記載の偏光板。

【請求項7】 偏光膜と、請求項1もしくは2に記載の 光学補償シートを、溶媒が水を主成分とする接着剤によ り貼り合わせることを特徴とする偏光板の製造方法。

【請求項8】 液晶セルおよびその両側に配置された二 枚の偏光板からなる液晶表示装置であって、少なくとも 一方の偏光板が、請求項4乃至6のうちのいずれかの項 に記載の偏光板であり、該偏光板の光学補償シートが液 晶セル側になるように配置されていることを特徴とする 2

液晶表示装置。

【請求項9】 液晶セルが、OCBモード、VAモード またはTNモードの液晶セルであることを特徴とする請 求項8に記載の液晶表示装置。

【請求項10】 液晶セル、少なくとも一枚の偏光板、および反射板からなる反射型液晶表示装置であって、該偏光板が、請求項4乃至6のうちのいずれかに記載の偏光板であり、該偏光板の光学補償シートが液晶セル側になるように配置されていることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、光学補償シート、 偏光板、および液晶表示装置に関する。

[0002]

【従来の技術】偏光板は通常、ヨウ素、もしくは二色性染料をポリビニルアルコールに配向吸着させた偏光膜の両側に、保護フィルムとして、セルローストリアセテートを主成分とするフィルム貼り合わせることで製造されている。セルローストリアセテートは、強靭性、難燃性、光学的等方性が高い(レターデーション値が低い)などの特徴があり、上述の偏光板用保護フィルムとして広く使用されている。液晶表示装置は、偏光板として広く使用されている。現在、液晶表示装置の主流であるTNモードのTFT液晶表示装置においては、特開平8-50206号公報に記載のように、光学補償シート(位相差フィルム)を偏光板と液晶セルの間に挿入することにより、表示品位の高い液晶表示装置が実現されている。しかし、この方法によると、液晶表示装置自体が厚くなるなどの問題点があった。

【0003】特開平1-68940号公報には、偏光膜の片面に光学補償シート、他方の面に保護フィルムを有する楕円偏光板を用いることで、液晶表示装置を厚くすることなく、正面コントラストを高くすることができるとの記載がある。ところが、この発明の光学補償シートは、熱等の歪みにより位相差が発生しやすく、耐久性に問題のあることがわかった。歪みによる位相差発生の問題に対し、特開平7-191217号公報および欧州特許0911656A2号明細書には、透明支持体上にディスコティック化合物からなる光学異方性層を塗設した光学補償シートを直接偏光板の保護フィルムとして用いることで、液晶表示装置を厚くすることなく、上述の耐久性の問題を解決した。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】ところが、光学補償シートと偏光膜が一体化した偏光板を用いた液晶表示装置は、広視野角であるものの、時間の経過とともに、偏光膜の偏光度が低下し、液晶表示装置の輝度が低下していく問題が生じる場合があった。本発明の目的は、光学補償特性に優れ、かつ偏光膜と一体化して偏光板を形成し

たときに、耐久性(偏光膜の偏光度の維持)に優れる光 学補償シートを提供することである。別の本発明の目的 は、耐久性および生産性に優れる偏光板を提供すること にある。さらに別の本発明の目的は、耐久性に優れ、そ して従来と同じ厚みで何の問題も生じることなく、表示 品位の高い液晶表示装置を提供することである。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明者の鋭意研究により、前記の耐久性の低下は、液晶表示装置に用いた偏光板の偏光膜に、水分が進入することが原因であることがわかった。この水分は、偏光板製造時に残留したものである場合もあるし、液晶表示装置の使用環境において存在する大気中の水分である場合もある。従って本発明は、下記式(I)により定義されるReレターデーション値が20万至200nmの範囲にあり、下記式(II)により定義されるRthレターデーション値が70万至400nmの範囲にあり、そして透湿度が100万至1000g/m²/24hrの範囲にあるポリマーフイルムからなることを特徴とする光学補償シートにある。

- (I) $Re = (nx-ny) \times d$
- (II) Rth= $\{(nx+ny)/2-nz\} \times d$ 式中、nxは、フイルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、nyは、フイルム面内の進相軸方向の屈折率であり、nzは、フイルムの厚み方向の屈折率であり、そして、dは、フイルムの厚さである。

【0006】また本発明は、下記式(I)により定義されるReレターデーション値が20乃至200nmの範囲にあり、下記式(II)により定義されるRthレターデーション値が70乃至400nmの範囲にあるポリマーフィルムと、液晶性化合物を含む光学異方性層とを積層してなる光学補償シートであり、そして該光学補償シートの透湿度が100乃至1000g/m²/24hrの範囲にあることを特徴とする光学補償シートにもある。

- (I) $Re = (nx-ny) \times d$
- (II) Rth= $\{(nx+ny)/2-nz\} \times d$ 式中、nxは、フイルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、nyは、フイルム面内の進相軸方向の屈折率であり、nzは、フイルムの厚み方向の屈折率であり、そして、dは、フイルムの厚さである。

【0007】また、本発明の光学補償シートにおいては、前記のポリマーフィルムが酢化度59.0乃至61.5%であるセルロースアセテート、およびセルロースアセテート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部含むことが好ましい。

【0008】更にまた本発明は、偏光膜の少なくとも一方の面に、前記の本発明の光学補償シートのいずれかが貼り合わされてなる偏光板にもある。また、本発明の偏光板においては、光学補償シートの遅相軸と偏光膜の透過軸とが実質的に平行になるように配置されていること

が好ましい。あるいは、光学補償シートの遅相軸と偏光 膜の透過軸とが実質的に45度となるように配置されて いることも好ましい。更にまた別の本発明は、偏光膜 と、本発明の光学補償シートのうちのいずれかとを、溶 媒が水を主成分とする接着剤により貼り合わせることを 特徴とする偏光板の製造方法にもある。

【0009】更にまた別の本発明は、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる液晶表示装置であって、少なくとも1方の偏光板が、前記の本発明の偏光板であり、該偏光板の光学補償シートが液晶セル側になるように配置されていることを特徴とする液晶表示装置にもあり、液晶セルが、OCBモード、VAモードまたはTNモードの液晶セルであることが好ましい。そして更にまた別の本発明は、液晶セル、少なくとも一枚の偏光板、および反射板からなる反射型液晶表示装置であって、該偏光板が、前記の本発明の偏光板であり、該偏光板の光学補償シートが液晶セル側になるように配置されていることを特徴とする液晶表示装置にもある。

【0010】なお、本明細書において、「実質的に垂直」、「実質的に平行」あるいは「実質的に45°」とは、厳密な角度よりも±5°未満の範囲内であることを意味する。この範囲は、±4°未満であることが好ましく、±3°未満であることがさらに好ましく、±2°未満であることが最も好ましい。また、本明細書において、「遅相軸(slow axis)」は屈折率が最大となる方向を、「進相軸(fast axis)」は屈折率が最小となる方向、そして「透過軸(transmission axis)は透過率が最大となる方向をそれぞれ意味する。

[0011]

【発明の実施の形態】 [レターデーション] フイルムの Reレターデーション値およびRthレターデーション値 は、それぞれ、下記式(I)および(II)で定義され る。

- (I) $Re = (nx-ny) \times d$
- $Rth = \{ (n x + n y) / 2 n z \} \times d$ 式 (I) および (II) において、nxは、フイルム面内 の遅相軸方向(屈折率が最大となる方向)の屈折率であ り、nyは、フイルム面内の進相軸方向(屈折率が最小 となる方向)の屈折率であり、 d は、単位を n m とする フイルムの厚さである。また、式 (II) において、n z は、フイルムの厚み方向の屈折率である。本発明におい て、ポリマーフイルムのReレターデーション値は波長 633nmで20乃至200nmであり、そして、Rth レターデーション値が70乃至400mmに調節する。 【0012】 [ポリマーフィルム] 本発明に用いるポリ マーフィルムとしては、光透過率が80%以上であるポ リマーフィルムを用いることが好ましい。ポリマーフィ ルムとしては、外力により複屈折が発現しにくいものが 好ましい。ポリマーフィルムの例としては、セルロース 系ポリマー、商品名アートン (JSR (株) 製) および

.5

商品名ゼオネックス(日本ゼオン(株)製)などのノル ボルネン系ポリマー、およびポリメチルメタクリレート などが挙げられる。セルロース系ポリマーとしては、セ ルロースエステルが好ましい。セルロースアセテートが 好ましく、その例としては、ジアセチルセルロースおよ びトリアセチルセルロースなどが挙げられる。また、ポ リマーフィルムの粘度平均重合度(DP)は、250以 上であることが好ましく、290以上であることがさら に好ましい。また、ポリマーフィルムは、ゲルパーミエ ーションクロマトグラフィーによるMw/Mn(Mwは 重量平均分子量、Mnは数平均分子量)の分子量分布が 狭いことが好ましい。具体的なMw/Mnの値として は、1.0乃至1.7であることが好ましく、1.3乃 至1.65であることがさらに好ましく、1.4乃至 1. 6であることが最も好ましい。本発明のポリマーフ ィルムとしては、酢化度が59.0乃至61.5%であ るセルロースアセテートフィルムを用いることが好まし い。酢化度とは、セルロース単位重量当たりの結合酢酸 量を意味する。酢化度は、ASTM: D-817-91 (セルロースアセテート等の試験法) におけるアセチル 化度の測定および計算に従う。また、これらのポリマー フィルムは、紫外線吸収剤等を含むことが好ましい。ま た、ポリマーフィルムとその上に設けられる層(接着 層、配向膜、あるいは光学異方性層)との接着性を改善 するために、ポリマーフィルムに表面処理(例、グロー 放電処理、コロナ放電処理、紫外線処理、火炎処理)を 実施してもよい。また、特開平7-333433号公報 に記載のようにポリマーフィルム上に接着層(下塗り 層)を設けてもよい。接着層の厚みは0.1乃至2.0 μ であることが好ましく、 0.2μ 乃至 1.0μ である ことがさらに好ましい。

【0013】 [レターデーション制御] ポリマーフィル ムのレターデーションを調整するためには、延伸等の外 力を与える方法が一般的である。また、ポリマーフィル ムに、欧州特許0911656A2号明細書に記載され ているように、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香 族化合物をレターデーション上昇剤を使用してレターデ ーションの調整をすることができる。ポリマーフィルム としてセルロースアセテートフィルムを用いる場合、芳 香族化合物は、セルロースアセテート100質量部に対 して、0.01乃至20質量部の範囲で使用する。芳香 族化合物は、セルロースアセテート100質量部に対し て、0.05乃至15質量部の範囲で使用することが好 ましく、0.1乃至10質量部の範囲で使用することが さらに好ましい。二種類以上の芳香族化合物を併用して もよい。芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素 環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。

【0014】 [透湿度制御] 前述のように、液晶表示装置の表示性能の低下は、液晶表示装置に用いた偏光板の 偏光膜に、水分が進入することが原因である。この水分 6

は、偏光板製造時に残留したものである場合もあるし、 液晶表示装置の使用環境において存在する、大気中の水 分である場合もある。光学補償シートと偏光膜を一体と した偏光板においては、光学補償シートの透湿度が10 O乃至1000g/m²/24hrであることが好まし く、300乃至700g/m² /24hrであることが 更に好ましい。偏光板を作製する際に、光学補償シート と偏光膜を一体とするには、溶媒が水を主成分とする接 着剤(粘着剤を含む)により両者を固定するのが一般的 である。接着剤を介して両者を一体とさせた後に、接着 剤に含まれる水分が光学補償シートの基材であるポリマ ーフィルムを透過し、偏光板の外へ放出されることによ り、接着力が発現し、光学補償シートと偏光膜は接着さ れる。従って、光学補償シートの透湿度が低すぎると、 接着剤に含まれる水分が、光学補償シートと偏光膜の間 に残留する。この偏光板中に残留した水分が偏光膜に進 入して、偏光膜の偏光能を低下させる。逆に光学補償シ ートの透湿度が高すぎると、偏光板がおかれた環境にお ける水分が、偏光板に進入する。その水分が偏光膜に進 入し、偏光膜の偏光能を低下させる。また、偏光板の製 造面では、接着剤に含まれる水分が、光学補償シートの ポリマーフィルムを早く透過するほうが生産性がよい。 【0015】透湿度は、ポリマーフィルム(および液晶 性化合物) の厚み、自由体積、およびポリマーフィルム に加える添加剤(親疎水性)の量により調整することが 出来る。ポリマーフィルムの種類により透湿度が異なる ので、これらの調整により好ましい範囲に調整すること が可能である。ポリマーフィルムに添加剤を加えて透湿 度を調整する方法は、ポリマーフィルムの厚さや機械的 物性を維持しながら透湿度を調整できるため、好ましい 方法である。光学補償フィルムの厚みは、ポリマーフィ ルムの製造条件(例えばソルベントキャスト法の場合、 リップ流量、ライン速度、ドープの固形分濃度など)に より容易に調整できる。また、ポリマーフィルムを形成 後に、機械的に延伸、あるいは圧縮することにより、そ の厚さを調整することもできる。ポリマーフィルムの材 質により透湿度は異なるので、厚みを調整することによ り、透湿度を好ましい範囲にすることができる。

【0016】光学補償フィルムの自由体積は、ポリマーフィルムの製造条件(例えばソルベントキャスト法の場合、ドープの乾燥温度、あるいは乾燥する時間)により調整することが出来る。この場合もまた、ポリマーフィルムの材質により透湿度は異なるので、自由体積を調整することにより、透湿度を好ましい範囲にすることができる。光学補償フィルムに親疎水性の添加剤を添加することにより、その透湿度を調整することができる。ポリマーフィルムの自由体積中に、親水性の添加剤を添加すれば透湿度を低く調整できる。また、前述のレターデーション上昇剤は、透湿性を調整する添加剤としても機能する。

透湿性を調整するためにレターデーション上昇剤を用い る場合には、レターデション上昇剤としては芳香族性へ テロ環を用いることが好ましい。また、芳香族性ヘテロ 環は、1,3,5ートリアジン環であることが好まし い。透湿度の測定法は、「高分子の物性II」(高分子実 験講座4 共立出版)の285頁~294:蒸気透過量 の測定 (重量法、温度計法、蒸気圧法、吸着量法) に記 載の方法を適用することが出来る。本明細書の実施例に おいて、JIS規格JISZ0208、B条件に従い、 温度を40℃、湿度を90%RHとして測定を行った。 【0017】 [レターデーション上昇剤] レターデーシ ョン上昇剤として用いる芳香族化合物が有する芳香族環 の数は、2乃至20であることが好ましく、2乃至12 であることがより好ましく、2乃至8であることがさら に好ましく、3乃至6であることが最も好ましい。二つ の芳香族環の結合関係は、(a)縮合環を形成する場 合、(b) 単結合で直結する場合および(c) 連結基を 介して結合する場合に分類できる(芳香族環のため、ス ピロ結合は形成できない)。結合関係は、(a)~ (c) のいずれでもよい。

【0018】(a)の縮合環(二つ以上の芳香族環の縮 合環)の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン 環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン 環、アセナフチレン環、ナフタセン環、ピレン環、イン ドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾ チオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール 環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベン ゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメ ン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キ ン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、 フェナントリジン環、キサンテン環、フェナジン環、フ ェノチアジン環、フェノキサチイン環、フェノキサジン 環およびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、ア ズレン環、インドール環、ベンソオキサゾール環、ベン ゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリア ゾール環およびキノリン環が好ましい。(b)の単結合 は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好 ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、 二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環 を形成してもよい。

【0019】(c)の連結基も、二つの芳香族環の炭素 原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン 基、アルケニレン基、アルキニレン基、-CO-、-O 一、一NH一、一S一またはそれらの組み合わせである ことが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下 に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆に なってもよい。

c 1:-CO-Oc 2:-CO-NH-

c3:-アルキレン-O-

c4:-NH-CO-NH-

c 5:-NH-CO-O-

c 6:-O-CO-O-

c7:-O-アルキレン-O-

c8:-CO-アルケニレン-

c9:-CO-アルケニレン-NH-

c10:-CO-アルケニレン-O-

c11:-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO 10 ーアルキレンー

c12:-O-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-O-

c13:-O-CO-アルキレン-CO-O-

c14:-NH-CO-アルケニレンー

c15: -O-CO-アルケニレンー

【0020】芳香族環および連結基は、置換基を有して いてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(F、C 1、Br、I)、ヒドロキシル、カルボキシル、シア ノ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルバモイル、スルファ 20 モイル、ウレイド、アルキル基、アルケニル基、アルキ ニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アル コキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボ ニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル 基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族 置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換 スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香 族性複素環基が含まれる。

【0021】アルキル基の炭素原子数は、1乃至8であ ることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル ナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジ 30 基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。 アルキル基は、さらに置換基(例、ヒドロキシ、カルボ キシ、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基)を有して いてもよい。アルキル基の(置換アルキル基を含む)例 には、メチル、エチル、nーブチル、n-ヘキシル、2 ーヒドロキシエチル、4ーカルボキシブチル、2ーメト キシエチルおよび2ージエチルアミノエチルが含まれ る。アルケニル基の炭素原子数は、2乃至8であること が好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基 の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。 アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。ア ルケニル基の例には、ビニル、アリルおよび1-ヘキセ ニルが含まれる。アルキニル基の炭素原子数は、2乃至 8であることが好ましい。環状アルキケニル基よりも鎖 状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が 特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有して いてもよい。アルキニル基の例には、エチニル、1-ブ チニルおよび1-ヘキシニルが含まれる。

【0022】脂肪族アシル基の炭素原子数は、1乃至1 0であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、ア 50 セチル、プロパノイルおよびブタノイルが含まれる。脂 肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシが含まれる。アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置換基(例、アルコキシ基)を有していてもよい。アルコキシ基の(置換アルコキシ基を含む)例には、メトキシ、ブトキシおよびメトキシエトキシが含まれる。アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニルをの例には、メトキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノお含まれる。

【0023】アルキルチオ基の炭素原子数は、1乃至1 2であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メ チルチオ、エチルチオおよびオクチルチオが含まれる。 アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1乃至8である ことが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタ ンスルホニルおよびエタンスルホニルが含まれる。脂肪 族アミド基の炭素原子数は、1乃至10であることが好 ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含ま れる。脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1乃至 8 であることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例 には、メタンスルホンアミド、プタンスルホンアミドお よびnーオクタンスルホンアミドが含まれる。脂肪族置 換アミノ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好 ましい。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミ ノ、ジエチルアミノおよび2-カルボキシエチルアミノ が含まれる。脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数 は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換カル バモイル基の例には、メチルカルバモイルおよびジエチ ルカルバモイルが含まれる。脂肪族置換スルファモイル 基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂 肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモ イルおよびジエチルスルファモイルが含まれる。脂肪族 置換ウレイド基の炭素原子数は、2乃至10であること が好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウ レイドが含まれる。非芳香族性複素環基の例には、ピペ リジノおよびモルホリノが含まれる。レターデーション 上昇剤の分子量は、300乃至800であることが好ま しい

【0024】 [ポリマーフイルムの製造] ポリマーフィルムは、ソルベントキャスト法により製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、ポリマー材料を有機溶媒に溶解した溶液 (ドープ) を用いてフイルムを製造する。ドープには、前記のレターデーション上昇剤を添加することが好ましい。本発明のポリマーフィルムの製造を、セルロースアセテートを例に具体的に説明する。有機溶媒は、炭素原子数が3乃至12のエーテル、

10

炭素原子数が3乃至12のケトン、炭素原子数が3乃至12のエステル、および炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトン、およびエステルの官能基(すなわち、一〇一、一〇一および一〇〇〇一)のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい

【0025】炭素原子数が3乃至12のエーテル類の例 としては、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタ ン、ジメトキシエタン、1,4ージオキサン、1,3ー ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソール、およ びフェネトールなどが挙げられる。炭素原子数が3乃至 12のケトン類の例としては、アセトン、メチルエチル ケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロ ヘキサノン、およびメチルシクロヘキサノンなどが挙げ られる。炭素原子数が3万至12のエステル類の例とし ては、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチ ルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテート、 およびペンチルアセテートなどが挙げられる。二種類以 上の官能基を有する有機溶媒の例としては、2-エトキ シエチルアセテート、2ーメトキシエタノール、および 2ープトキシエタノールなどが挙げられる。ハロゲン化 炭化水素の炭素原子数は、1もしくは2であることがよ り好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化 炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハ ロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されて いる割合は、25乃至75モル%であることが好まし く、30乃至70モル%であることがより好ましく、3 5乃至65モル%であることがさらに好ましく、40乃 至60モル%であることが最も好ましい。ハロゲン化炭 化水素の代表的な例としては、メチレンクロリドを挙げ ることができる。また、二種類以上の有機溶媒を混合し て用いてもよい。

【0026】一般的な方法でセルロースアセテート溶液を調製できる。一般的な方法とは、0℃以上の温度(常温または高温)で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法における、ドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素(特にメチレンクロリド)を用いることが好ましい。セルロースアセテートの量は、得られる溶液中に10万至40質量%含まれるように調整する。セルロースアセテートの量は、10万至30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒(主溶媒)中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。溶液は、常温

(0乃至40℃)でセルロースアセテートと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースアセテートと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は40℃以上であり、好ましくは60乃至200℃であり、さらに好ましくは80乃至110℃である。

【0027】各成分は予め粗混合してから容器に入れて もよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌 できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の 不活性気体を注入して容器を加圧することができる。ま た、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してもよい。 あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加しても よい。加熱する場合、容器の外部より加熱することが好 ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いる ことができる。また、容器の外部にプレートヒーターを 設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を 加熱することもできる。容器内部に攪拌翼を設けて、こ れを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の 壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端に は、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けるこ とが好ましい。容器には、圧力計、温度計等の計器類を 設置してもよい。容器内で各成分を溶媒中に溶解する。 調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるい は、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0028】冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にも、セルロースアセテートを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でセルロースアセテートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にセルロースアセテートを撹拌しながら徐々に添加する。セルロースアセテートの量は、この混合物中に10乃至40質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアセテートの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0029】次に、混合物を-100万至-10℃(好ましくは-80万至-10℃、さらに好ましくは-50万至-20℃、最も好ましくは-50万至-30℃)に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴(-75℃)や冷却したジエチレングリコール溶液(-30万至-20℃)中で実施できる。このように冷却すると、セルロースアセテートと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速

12

いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

【0030】さらに、これを0乃至200℃(好ましく は0乃至150℃、さらに好ましくは0乃至120℃、 最も好ましくは0乃至50℃)に加温すると、有機溶媒 中にセルロースアセテートが溶解する。昇温は、室温中 に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。加 温速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/ 分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上で あることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好まし いが、10000℃/秒が理論的な上限であり、100 0℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が 実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始す る時の温度と最終的な加温温度との差を加温を開始して から最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値で ある。以上のようにして、均一な溶液が得られる。な お、溶解が不充分である場合は冷却、加温の操作を繰り 返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視によ り溶液の外観を観察するだけで判断することができる。 【0031】冷却溶解法においては、冷却時の結露によ る水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ま しい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、 加温時の減圧すると、溶解時間を短縮することができ る。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を 用いることが望ましい。なお、セルロースアセテート (酢化度:60.9%、粘度平均重合度:299)を冷 却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20質量 %の溶液は、示差走査熱量測定(DSC)によると、3 3℃近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在 し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、 この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移 温度プラス10℃程度の温度で保管する必要がある。た だし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの 酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒 により異なる。

【0032】調製したセルロースアセテート溶液(ドープ)から、ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフイルムを製造する。ドープには、前記のレターデーション上昇剤を添加することが好ましい。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフイルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が18乃至35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同24

92977号、同2492978号、同2607704 号、同2739069号、同2739070号、英国特 許640731号、同736892号の各明細書、特公 昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60 -176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。ドープは、表面 温度が10℃以下のドラムまたはバンド上に流延するこ とが好ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥す ることが好ましい。得られたフイルムをドラムまたはバ ンドから剥ぎ取り、さらに100から160℃まで逐次 温度を変えた高温風で乾燥して残留溶媒を蒸発させるこ ともできる。以上の方法は、特公平5-17844号公 報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取り までの時間を短縮することが可能である。この方法を実 施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温 度においてドープがゲル化することが必要である。

【0033】セルロースアセテートフイルムには、機械 的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するため に、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、 リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられ る。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェ ート(TPP)およびトリクレジルホスフェート(TC P) が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル 酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フ タル酸エステルの例には、ジメチルフタレート(DM P)、ジエチルフタレート(DEP)、ジブチルフタレ ート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジ フェニルフタレート (DPP) およびジエチルヘキシル フタレート (DEHP) が含まれる。 クエン酸エステル の例には、O-アセチルクエン酸トリエチル(OACT E) およびO-アセチルクエン酸トリブチル (OACT B) が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例に は、オレイン酸プチル、リシノール酸メチルアセチル、 セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが 含まれる。フタル酸エステル系可塑剤(DMP、DE P、DBP、DOP、DPP、DEHP)が好ましく用 いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。可塑剤 の添加量は、セルロースエステルの量の0.1乃至25 質量%であることが好ましく、1乃至20質量%である ことがさらに好ましく、3乃至15質量%であることが 最も好ましい。

【0034】セルロースアセテートフイルムには、劣化防止剤(例、酸化防止剤、過酸化物分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン)を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-190703号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液(ドープ)の0.01乃至1質量%であることが好ましく、0.01乃至0.2質量%であることがさらに好

14

ましい。添加量が 0.01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が 1質量% を越えると、フイルム表面への劣化防止剤のブリードアウト (滲み出し) が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン (BHT)、トリベンジルアミン (TBA) を挙げることができる。

【0035】セルロースアセテートフイルムは、さらに延伸処理によりレターデーションをを調整することができる。延伸倍率は、3乃至100%であることが好ましい。セルロースアセテートフイルムの厚さは、40乃至140 μ mであることが好ましく、70乃至120 μ m であることがさらに好ましい。

【0036】 [ポリマーフイルムの表面処理] 光学補償 シートと偏光膜を接着して偏光板を作製する場合、光学 補償シートに用いられるポリマーフィルムと偏光膜の接 着性の観点から、表面処理を実施することが好ましい。 表面処理の例として、ケン化処理、プラズマ処理、火炎 処理、および紫外線照射処理が挙げられる。ケン化処理 には、酸ケン化処理およびアルカリケン化処理が含まれ る。プラズマ処理にはコロナ放電処理およびグロー放電 処理が含まれる。フィルムの平面性を保つために、これ らの表面処理においては、ポリマーフィルムの温度をガ ラス転移温度(Tg)以下、具体的には150℃以下と することが好ましい。これらの表面処理後のポリマーフ ィルムの表面エネルギーは55乃至75mN/mである ことが好ましく、60乃至75mN/mであることがさ らに好ましい。ポリマーフィルムの表面エネルギーは 「ぬれの基礎と応用」(リアライズ社1989.12. 10発行) に記載のように接触角法、湿潤熱法、および 吸着法により求めることができ、接触角法を用いること が好ましい。具体的には、表面エネルギーが既知である 2種類の溶液をポリマーフィルムに滴下し、液滴の表面 とフィルム表面との交点において、液滴に引いた接線と フィルム表面のなす角で、液滴を含む方の角を接触角と 定義し、計算によりフィルムの表面エネルギーを算出で

【0037】以下、アルカリ酸化処理を行う例について、具体的に説明する。アルカリケン化処理は、ポリマーフィルムをアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。アルカリ溶液の例としては、水酸化カリウム溶液、および水酸化ナトリウム溶液が挙げられる。アルカリ溶液中の水酸化イオンの規定濃度は、0.1N乃至3.0Nであることが好ましく、0.5N乃至2.0Nであることがさらに好ましい。アルカリ溶液の温度は、0乃至90℃の範囲が好ましく、40乃至70℃がさらに好ましい。

【0038】次に、ボリマーフィルムと液晶性化合物を 含む光学異方性層とを積層してなる、別な本発明の光学 補償シートについて説明する。上記のように得られた、ポリマーフィルムのみからなる本発明の光学補償シートに、液晶性化合物を含む光学異方性層を設けることに、変晶性化合物を含む光学異方性層を設けることに光学的性質を有する、別な本発明の光学補償シートを作製することができる。光学異方性層を有する光学補償シートは、前記のポリマーフィルムの上に、配向膜を塗設し、液晶性化合物を含む光学異方性層を形成することにより作製することができる。また、ポリマーフィルムと配向膜の間に、密着層(下塗り層)を設けてもよい。密着層については、特開平7-333433号公報に記載がある。密着層の厚さは、0.1万至2 μ mであることがさらに好ましい。

【0039】 [配向膜] 配向膜は、光学異方性層の液晶 性化合物の配向方向を規定する機能を有する。配向膜 は、有機化合物 (好ましくはポリマー) のラビング処 理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する 層の形成、あるいはラングミュア・ブロジェット法(L Β膜) による有機化合物 (例、ωートリコサン酸、ジオ クタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアリル 酸メチル) の累積のような手段で、設けることができ る。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射に より、配向機能が生じる配向膜も知られている。配向膜 は、ポリマーのラビング処理により形成することが好ま しい。ポリビニルアルコールが、好ましいポリマーであ る。疎水性基が結合している変性ポリビニルアルコール が特に好ましい。疎水性基は光学異方性層の液晶性化合 物と親和性があるため、疎水性基をポリビニルアルコー ルに導入することで、液晶性化合物を均一に配向させる ことができる。疎水性基は、ポリビニルアルコールの主 鎖末端または側鎖に結合させる。疎水性基は、炭素原子 数が6以上の脂肪族基(好ましくはアルキル基またはア ルケニル基)または芳香族基が好ましい。ポリビニルア ルコールの主鎖末端に疎水性基を結合させる場合は、疎 水性基と主鎖末端との間に連結基を導入することが好ま しい。連結基の例には、-S-、-C(CN) R^1- 、 $-NR^2$ -、-CS-およびそれらの組み合わせが含ま れる。上記 R^1 および R^2 は、それぞれ、水素原子また は炭素原子数が1乃至6のアルキル基(好ましくは、炭 素原子数が1乃至6のアルキル基)である。

【0040】ポリビニルアルコールの側鎖に疎水性基を導入する場合は、ポリビニルアルコールの酢酸ビニル単位のアセチル基(-CO-CH3)の一部を、炭素原子数が7以上のアシル基(-CO-R³)に置き換えればよい。R³は、炭素原子数が6以上の脂肪族基または芳香族基である。市販の変性ポリビニルアルコール(例、MP103、MP203、R1130、クラレ(株)製)を用いてもよい。配向膜に用いる(変性)ポリビニルアルコールのケン化度は、80%以上であることが好 50

16

ましい。(変性)ポリビニルアルコールの重合度は、2 00以上であることが好ましい。 ラビング処理は、配向 膜の表面を、紙や布で一定方向に、数回こすることによ り実施する。長さおよび太さが均一な繊維を均一に植毛 した布を用いることが好ましい。なお、光学異方性層の 液晶性化合物を配向膜を用いて配向後、配向膜を除去し ても、液晶性化合物の配向状態を保つことができる。す なわち、配向膜は、液晶性化合物が配向した光学異方性 層の製造において必須であるが、光学補償フィルムにお いては必須ではない。従って、光学異方性層の液晶性化 合物が配向した後に、その配向状態の液晶性化合物を固 定させれば、光学異方性層のみを別の透明支持体に移し て光学補償フィルムとすることも可能である。配向膜を 透明支持体と光学異方性層との間に設ける場合は、さら に下塗り層(接着層)を透明支持体と配向膜との間に設 けることが好ましい。

【0041】 [光学異方性層] 光学異方性層に含まれる 液晶性化合物には、棒状液晶性化合物、あるいは円盤状 液晶性化合物が含まれる。棒状液晶性化合物は、棒状液 晶性分子を配向させて、その配向状態を固定してなる。 円盤状液晶性化合物は、円盤状液晶性分子を配向させ て、その配向状態を固定してなる。棒状液晶性分子とし ては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル 類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、 シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノ フェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミ ジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニ ルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキ シルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。棒状液晶 性分子の複屈折率は、0.001万至0.7であること が好ましい。棒状液晶性分子は、その配向状態を固定す るために、重合性基を有することが好ましい。重合性基 の例は、後述円盤状化合物の重合性基の例と同様であ る。棒状液晶性分子は、短軸方向に対してほぼ対称とな る分子構造を有することが好ましい。そのためには、棒 状分子構造の両端に重合性基を有することが好ましい。 【0042】光学異方性層は、負の一軸性を有し傾斜配 向した円盤状化合物を含む層であることが好ましい。円 盤状化合物は、図2に示したように、円盤状化合物の円 盤面と透明支持体面とのなす角が、光学異方性層の深さ 方向において変化している(ハイブリッド配向してい る)ことが好ましい。円盤状化合物の光軸は、円盤面の 法線方向に存在する。円盤状化合物は、光軸方向の屈折 率よりも円盤面方向の屈折率が大きな複屈折性を有す る。光学異方性層は、後述する配向膜によって円盤状化 合物を配向させ、その配向状態の円盤状化合物を固定す ることによって形成することが好ましい。円盤状化合物 は、重合反応により固定することが好ましい。なお、光 学異方性層には、レターデーション値が O となる方向が 存在しない。言い換えると、光学異方性層のレターデー

ションの最小値は、0を越える値である。

[0043] 円盤状化合物は、様々な文献(C. Destrad e et al., Mol. Crysr. Liq. Cryst., vol. 71, page 1 11 (1981);日本化学会編、季刊化学総説、No. 2 2、液晶の化学、第5章、第10章第2節(1994);B. K ohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1 794 (1985); J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vo 1. 116, page 2655 (1994))に記載されている。円盤状化合物の重合については、特開平8-27284公報に記載がある。円盤状化合物を重合により固定するためには、円盤状化合物の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を結合させると、重合反応において配向状態を保つ*(D1)

18

*ことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。従って、重合性基を有する円盤状化合物は、下記式 (III)で表わされる化合物であることが好ましい。

ことが好ましい。
【0044】(III) D(-L-P)_n
式中、Dは円盤状コアであり; Lは二価の連結基であり、Pは重合性基であり、そして、nは4乃至12の整数である。円盤状コア(D)の例を以下に示す。以下の各例において、LP(またはPL)は、二価の連結基(L)と重合性基(P)との組み合わせを意味する。
【0045】
【化1】

[0048]

[0052] [0051] 40 [化8]

(12)

[0053] 【化9】

(D15)

【0054】式 (III)において、二価の連結基 (L) は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、一 CO一、一NH一、一O一、一S一およびそれらの組み 合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であること が好ましい。二価の連結基(L)は、アルキレン基、ア リーレン基、一CO-、-NH-、-O-および-S-からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み 30 L18: -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-C 合わせた二価の連結基であることがさらに好ましい。二 価の連結基(L)は、アルキレン基、アリーレン基、-CO-および-O-からなる群より選ばれる二価の基を 少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基であることが 最も好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1乃至1 2であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数 は、2乃至12であることが好まし。アリーレン基の炭 素原子数は、6乃至10であることが好ましい。

【0055】二価の連結基(L)の例を以下に示す。左 側が円盤状コア (D) に結合し、右側が重合性基 (P) 40 種類に応じて決定する。重合性基 (P) の例を以下に示 に結合する。ALはアルキレン基またはアルケニレン 基、ARはアリーレン基を意味する。なお、アルキレン 基、アルケニレン基およびアリーレン基は、置換基

> (P2) (P1)

--CH=CH2

-CECH

* (例、アルキル基)を有していてもよい。

L1:-AL-CO-O-AL-

L2:-AL-CO-O-AL-O-

L3:-AL-CO-O-AL-O-AL-

L4:-AL-CO-O-AL-O-CO-

L5:-CO-AR-O-AL-

L6:-CO-AR-O-AL-O-

L7:-CO-AR-O-AL-O-CO-

20 L8:-CO-NH-AL-

L9:-NH-AL-O-

L10:-NH-AL-O-CO-

[0056] L11:-O-AL-

L12:-O-AL-O-

L13: -O-AL-O-CO-

L14: -O-AL-O-CO-NH-AL-

L15: -O-AL-S-AL-

L16: -O-CO-AR-O-AL-CO-

L17: -O-CO-AR-O-AL-O-CO-

0-

L19: -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-A L-O-CO-

L20:-S-AL-

L21:-S-AL-O-

L22:-S-AL-O-CO-

L23: -S-AL-S-AL-

L24:-S-AR-AL-

【0057】式 (III)の重合性基 (P) は、重合反応の す。

[0058]

【化10】

(P3)

---CH₂--C ECH

【化11】

[0059]

【0064】重合性基(P)は、不飽和重合性基(P1、P2、P3、P7、P8、P15、P16、P17)またはエポキシ基(P6、P18)であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基(P1、P7、P8、P15、P16、P17)であることが最も好ましい。式(III)において、nは4乃至12の整数である。具体的な数字は、円盤状コア(D)の種類に応じて決定される。なお、複数のLとPの組み合わせは、異なっていてもよいが、同一であることが好ましい。光学異方性層は、円盤状化合物および必要に応じて重合性開始剤や任意の成分を含む塗布液を、配向膜の上に塗布することで形成できる。

【0065】配向させた円盤状化合物を、配向状態を維持して固定する。固定化は、重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。光重合反応が好ましい。光重合開始剤の例には、αーカルボニル化合物(米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載)、アシロインエーテル(米国特許2448828号明細書記載)、αー炭化水素置換芳香族アシロイン化合物(米国特許2722512号明細書記載)、多核キノン化合物(米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載)、トリアリールイミダゾールダイマーとpーアミノフェニルケトンとの組み合わせ(米国特許3549367号明細書記載)、アクリジンおよびフェナジン化合物(特開昭

60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載)およびオキサジアゾール化合物(米国特許4212970号明細書記載)が含まれる。光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01乃至20質量%であることが好ましく、0.5乃至5質量%であることが好ましい。円盤状化合物の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、20乃至5000mJ/cm²であることが好ましく、100乃至800mJ/cm²であることが好ましく、100乃至800mJ/cm²であることがらに好ましい。また、光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。保護層を、光学異方性層の上に設けてもよい。

【0066】[偏光板]一般に、液晶表示装置に用いられる偏光板は、偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる。偏光膜には、ョウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエン系偏光膜がある。ョウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フイルムを用いて製造する。そして、偏光板の一方の保護膜を、上記のポリマーフィルムと液晶性化合物を含む光学異方性層とを積層してなる光学補償シートとすることで、本発明の偏光板を作製することができる。偏光膜と光学補償シートの接着は、溶媒が水を主成分とする接着剤を用いることにより製造することが好ましい。また、偏光膜の他方の保護膜として、通常のセルロースアセテートフイルムを積層してもよい。このようにして、透湿度が100万至1000g/

m² / 24hrである光学補償シートと偏光膜を(接着 剤を介して)積層することにより本発明の偏光板を得る ことが出来る。本発明の偏光板において、ポリマーフイ ルムの遅相軸と偏光膜の透過軸の関係は、適用される液 晶表示装置の種類により以下のように配置することが好 ましい。本発明の偏光板を、TN、MVA、およびOC Bモードの液晶表示装置に用いる場合は、ポリマーフイ ルムの遅相軸と偏光膜の透過軸を実質的に平行になるように配置し、反射型液晶表示装置に用いる場合は、ポリ マーフイルムの遅相軸と偏光膜の透過軸を実質的に45 度となるように配置することが好ましい。

【0067】 [液晶表示装置] 本発明の光学補償シートまたはそれを用いる偏光板は、透過型液晶表示装置あるいは反射型液晶表示装置に有利に用いられる。透過型液晶表示装置の例としては、TN、MVA、およびOCBモードの液晶表示装置液晶が挙げられる。これらの液晶表示装置は、セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる。液晶セルは、二枚の電極基板の間に液晶を坦持している。OCBモードの液晶表示装置の場合、本発明の光学補償シートは、ポリマーフィルム上に円盤状化合物、もしくは棒状液晶化合物を含む光学異方性層を有することが好ましい。また、反射型液晶表示装置は、液晶セルを偏光板と反射板により狭持してなる。

【0068】本発明の光学補償シートを液晶表示装置に 用いる場合は、光学補償シートを、液晶セルと一方の偏 光板との間に、一枚配置するか、あるいは液晶セルと双 方の偏光板との間に二枚配置する。このように、通常の 偏光板と液晶セルとの間に、本発明の光学補償シートを 挿入して、従来と同様に液晶セルを光学的に補償するこ とができる。本発明の偏光板を液晶表示装置に用いる場 合は、液晶表示装置の二枚の偏光板のうちの少なくとも 一方の偏光板を、本発明の偏光板とすればよい。本発明 の偏光板を用いることで、偏光膜に液晶表示装置の使用 環境において存在する水分が偏光膜へと浸透することを 防止でき、視野角特性に優れる表示性能を長期にわたり 持続することができる。

【0069】VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。VAモードの液晶セルには、(1)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル(特開平2-176625号公報記載)に加えて、(2)視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した(MVAモードの)液晶セル(SID97、Digest of tech. Papers(予稿集)28(1997)845記載)、

(3)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させる*

26

*モード (n-ASMモード)の液晶セル (日本液晶討論 会の予稿集58~59 (1998) 記載) および (4) SURVAIVALモードの液晶セル (LCDインター ナショナル98で発表) が含まれる。

【0070】OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に(対称的に)配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置であり、米国特許4583825号、同5410422号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB(Optically Compensatory Bend)液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。TNモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向し、さらに60乃至120°にねじれ配向している。TNモードの液晶セルは、カラーTFT液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。

[0071]

【発明の効果】本発明の光学補償シートは、その透湿度 が100乃至1000g/m²/24hrであることを 特徴とする。本発明の光学補償シート、あるいはそれを 用いた偏光板を液晶表示装置に用いることで、従来の厚 みを保ったまま、副作用なしに液晶セルを光学的に補償 し、かつ充分な耐久性を有する液晶表示装置を作製する ことができる。本発明の光学補償シートを液晶表示装置 に用いることで、液晶表示装置の使用環境において存在 する大気中の水分により、偏光膜の偏光能が低下するこ となく、高い表示品位を維持することができる。そして 上記の透湿度を有する光学補償シートは、偏光膜と接着 剤を用いて接着して、乾燥を行う際に、接着剤に含まれ る水分を光学補償シートの側に充分透過させる。従っ て、接着剤を乾燥するのに要する時間が短いために偏光 板の生産性が向上して安価に製造でき、かつ偏光板内に は水分が残らず耐久性に優れた偏光板を得ることが出来 る。上記の光学補償シートおよび上記の光学補償シート を用いた偏光板は、VA(Vertically Aligned)型、O CB (Optically Compensated Bend) , TN (Twisted Nematic)型の液晶表示装置、および反射型液晶表示装 置に、特に有利に用いることができる。

[0072]

【実施例】 [実施例1] 下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

[0073]

(15)

27 28 100質量部 100質量部 100質量部 100質量部 100質量部 100質量部 100質量部 100では 100では

[0078]

【0074】別のミキシングタンクに、下記のレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。セルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション上昇剤溶液25質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.5質量部であった。

[0075]

【化16】

【0076】得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。残留溶媒量が15質量%のフイルムを、130℃の条件で、テンターを用いて25%の延伸倍率で横延伸して、セルロースアセテートフイルム(厚さ:80μm)を製造した。作製したセルロースアセテートフイルム(外学補償シート)について、エリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長550nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。結果は第1表に示す。さらに、作製したセルロースアセテートフイルムを、JISZ0208条件(40℃、90%RH)にて透湿度を測定したところ、450g/m²/24hrであった。【0077】 [実施例2]下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、シクロオレフィン溶液を調製した。

シクロオレフィン溶液組成

ゼオノア (日本ゼオン製) シクロヘキサン (第1溶媒) 100質量部400質量部

【0079】別のミキシングタンクに、下記のレターデーション上昇剤25質量部、およびシクロヘキサン75質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。シクロオレフィン溶液475質量部にレターデーション上昇剤溶液25質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、シクロオレフィン95質量部に40対して、5質量部であった。

[0080] [化17]

【0081】得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。残留溶媒量が15質量%のフイルムを、150℃の条件で、テンターを用いて10%の延伸倍率で横延伸して、シクロオレフィンフイルム(厚さ:30μm)を製造した。作製したシクロオレフィンフイルム(光学補償シート)について、エリプソメーター(Mー150、日本分光(株)製)を用いて、波長550nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデー

(16)

29

【0082】[実施例3]延伸倍率を8%に変更した以外は、実施例1と同様に作製した(光学補償シート)について、エリプソメーター(M-150、日本分光

(株) 製) を用いて、波長550 nmにおけるReレタ ーデーション値およびRthレターデーション値を測定し* *た。結果は第1表に示す。このセルロースアセテートフィルム上に、下記の組成の塗布液を#16のワイヤーバーコーターで $28m1/m^2$ 塗布した。60 $\mathbb C$ の温風で60 $\mathbb C$ の温風で150 秒乾燥した。次に、セルロースアセテートフイルムの遅相軸(波長63

2.8 n mで測定)と45°の方向に、形成した膜にラ

[0083]

ビング処理を実施した。

配向膜塗布液組成	
下記の変性ポリビニルアルコール	10重量部
水	371重量部
メタノール	119重量部
グルタルアルデヒド (架橋剤)	0.5重量部

[0084]

※ ※【化18】

【0085】(光学異方性層の形成)配向膜上に、下記の円盤状(液晶性)化合物41.01g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート 30(V#360、大阪有機化学(株)製)4.06g、セルロースアセテートブチレート(CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製)0.90g、セルロースアセテートブチレート(CAB531-1、イーストマンケミカル社製)0.23g、光重合開始剤(イルガキュアー907、チバガイギー社製)1.35g、増感剤(カヤキュアーDETX、日本化薬(株)製)0.45gを、102gのメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#3のワイヤーバーで塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、130℃の恒温槽中で2分間加熱し、円★40

50 物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学異方性層を形成した。波長 546 n mで測定した光学異方性層のR e レターデーション値は 38 n mであった。また、円盤面と第 1 透明支持体面との間の角度(傾斜角)は平均で 40° であった。結果は第 1 表に示す。さらに、得られた光学補償シートを、JISZ 0208条件(40 $^{\circ}$ 0 $^{\circ}$ 0 $^{\circ}$ RH)にて透湿度を測定したところ、330g/m $^{\circ}$ 2 $^{\circ}$ 4 h r であった。

★盤状化合物を配向させた。次に、130℃で120W/ cm高圧水銀灯を用いて、1分間UV照射し円盤状化合

[0086] [化19]

ディスコティック液晶性化合物

(17)

31 し、シクロオレフィン溶液を調製した。

* * [0088]

シクロオレフィン溶液組成	
アートン (JSR製)	100質量部
メチレンクロライド (第1溶媒)	400質量部

【0089】得られたドープを、バンド流延機を用いて流延、シクロオレフィンフイルム(厚さ: 50μ m)を製造した。作製したシクロオレフィンフイルム(光学補償シート)について、エリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長550nmにおけるRe レターデーション値およびRthレターデーション値※

32

[0090]

【表 1】

第1表

光学補償シート	R e 上昇剤 (透湿度制御剤)	延伸倍率	<u>R e</u>	Rth
実施例1	3.5質量部	2 5 %	40 n m	130 n m
実施例2	5.0質量部	14%	50 n m	240 n m
実施例3	7. 8質量部	8 %	40 n m	2 2 0 n m
比較例1	なし	延伸せず	4 n m	8 n m

【0091】[実施例4]延伸したポリビニルアルコールフイルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、実施例1で作成したセルローストリアセテートフイルムを偏光膜の片側に、もう一方には市販のセルローストリアセテートフイルム(フジタックTD80UF、富士写真フイルム

(株) 製) にケン化処理を行い貼り付けた後、80℃で 30 10分間乾燥させた。偏光膜の透過軸と実施例1で作製したセルロースアセテートフイルムの遅相軸とは平行になるように配置した。偏光膜の透過軸と市販のセルローストリアセテートフイルムの遅相軸とは、直交するように配置した。このようにして素子を作製した。

【〇〇92】 [実施例5] 実施例2で作製したシクロオレフィンフィルム (光学補償シート) を用いた以外は、実施例4と同様にして、偏光板を作製した。

[0093] [実施例6] 実施例3で作製した光学補償シートを用いた以外は、実施例4と同様にして、偏光板 40を作製した。

【〇〇94】 [比較例2] 延伸したポリビニルアルコールフイルムにョウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、比較例1で作成したシクロオレフィンフイルムを偏光膜の片側に、もう一方には市販のポリカーボネートフイルム(帝人(株)製)を貼り付けた後、80℃で30分間乾燥させたが、偏光能が低下し、偏光板としての機能を十分に果たさなかった。

[0095] [実施例7] 垂直配向型液晶セルを使用し 50 す。

た液晶表示装置(VL-1530S、富士通(株)製)に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートを剥がし、代わりに実施例4で作製した偏光板を、実施例1で作製したセルロースアセテートフイルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光膜の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光膜の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。作製した液晶表示装置について、測定機(EZ Contrast 160D、ELDIM社製)を用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。結果を第2表に示す。

【0096】 [実施例8] 垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置(VL-1530S、富士通(株)製)に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートを剥がし、代わりに実施例4で作製した偏光板を、実施例5で作製したシクロオレフィンフイルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して一枚、観察者側に貼り付けた。また、バックライト側には、市販の偏光板(HLC2-5618HCS、(株)サンリッツ製)を一枚貼り付けた。観察者側の偏光膜の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光膜の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。作製した液晶表示装置について、測定機(EZ Contrast 160D、ELDIM社製)を用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。結果を第2表に示

(18)

33

【0097】 [比較例3] 垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置 (VL-1530S、富士通(株)製) について、測定機 (EZ Contrast 160D、ELDIM社製) を用いて、黒表示 (L1) から白表示 (L8) まで*

34

*の8段階で視野角を測定した。結果を第2表に示す。

[0098]

【表2】

第2表

液晶 表示装置	視野角(コントラス 透過軸方向	ト比が <u>10以上で黒側の階調反転のない範囲)</u> 透過軸から45°の方向
実施例7	>80°	> 8 0 °
実施例8	>80°	> 8 0°
比較例3	> 8 0 °	4 4*

(註) 黒側の階調反転: L1とL2との間の反転

【0099】 [実施例9]

(ベンド配向液晶セルの作製) ITO電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを6μmに設定した。セルギャップにΔnが0.1396の液晶性化合物(ZLI1132、メルク社製)を注入し、ベンド配向液晶セルを作製した。作製したベンド配向セルを挟むように、実施例6で作製した偏光板を二枚貼り付けた。偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異※

※方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。液晶セルに55Hzの矩形液電圧を印加した。白表示2V、黒表示5Vのノーマリーホワイトモードとした。透過率の比(白表示/黒表示)をコントラスト比として、測定機(EZ Contrast 160D、ELDIM社製)を20 用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。測定した。結果を第3表に示す。

【0100】 【表3】

第3表

液晶表示装置	<u>視野角(コントラスト)</u> 上	<u>比が10以上で黒側の</u> 下)階調反転のない範囲 左右	<u> </u>
実施例 9	80°	8 0°	8 O°	

(註) 黒側の階調反転: L1とL2との間の反転

【0101】 [実施例10] TN型液晶セルを使用した 液晶表示装置(6 E-A3、シャープ (株) 製) に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに実施例4で 作製した偏光板を、実施例1で作製したセルロースアセテートフイルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光膜の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光膜の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。作製した液晶表示装置について、測定機 (EZ Contrast 1600、ELDIM社製) ★

★を用いて、黒表示 (L1) から白表示 (L8) までの8 段階で視野角を測定した。結果を第4表に示す。

【0102】 [比較例4] TN型液晶セルを使用した液晶表示装置 (6 E-A3、シャープ (株) 製) について、測定機 (EZ Contrast 160D、ELD I M社製) を用いて、黒表示 (L1) から白表示 (L8) までの8段階で視野角を測定した。結果を第4表に示す。

[0103]

【表4】

第4表

液晶 表示装置	<u>視野角(コントラスト比</u> 上	が10以上で黒側の 下	D階調反転のない範囲) 左右	_
実施例1(1 8°	2 3°	7 7°	
比較例4	1 5°	2 5°	3 7°	

(註) 黒側の階調反転: L1とL2との間の反転

【0104】 [実施例11]

(ポリマーフィルムの作製)室温において、平均酢化度59.7%のセルロースアセテート120重量部、トリフェニルホスフェート9.36重量部、ビフェニルジフェニルホスフェート4.68重量部、下記のレターデーション上昇剤1.00重量部、トリベンジルアミン2.00重量部、メチレンクロリド543.14重量部、メタノール99.35重量部およびnーブタノール19.87重量部を混合して、溶液(ドープ)を調製した。

[0105]

【化20】

【0106】得られたドープを、ガラス板上に流延し、室温で1分間乾燥後、45℃で5分間乾燥させた。乾燥後の溶媒残留量は30質量%であった。セルロースアセテートフイルムをガラス板から剥離し、120℃で10分間乾燥した。フイルムを適当な大きさに切断した後、130℃で流延方向とは平行な方向に延伸した。延伸方

向と垂直な方向は、自由に収縮できるようにした。延伸後、そのままの状態で120℃で30分間乾燥して、セルロースアセテートフイルムからなる光学補償シートを作製した。延伸後の溶媒残留量は0.1質量%であった。得られたセルロースアセテートフイルムの厚さは、 101μ mであった。そして、作製したセルロースアセテートフイルムを、JISZ0208条件(40℃、90%RH)にて透湿度を測定したところ、350g/m2/24hrであった。

【0107】 [実施例12]

(偏光板の作製) 実施例11で作製したセルロースアセテートフィルム、および実施例4で作製した偏光膜、および市販のセルロースアセテートフィルム (フジタック、富士写真フィルム (株) 製) をこの順にロールtoロールで積層して偏光板を得た。得られた偏光板の光学的性質を調べたところ、いずれも広い波長領域 (450~590nm) において、ほぼ完全な円偏光が達成されていた。

【0108】 [実施例13]

(偏光板の評価) 実施例12で作製した偏光板を反射型液晶パネルに実装し、測定機 (EZ Contrast 160D、ELDIM社製)を用いて、黒表示 (L1)から白表示 (L8)までの8段階で視野角特性を測定した。結果を第5表に示す。実施例5で作製した偏光板を用いると、広い視野角が得られた。

【表5】

第5表

液晶	視野角	(コントラスト比が1)	0以上で黒側の階調度	反転のない範囲)
表示装置		上	下	左右
実施例1:	3	1 2 9°	1 2 9°	1 1 8°

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7		識別記号	FΙ			テーマコード(参考)
G 0 2 F	1/13363		G02F	1/13363		5 G 4 3 5
G09F	9/00	3 1 3	G09F	9/00	3 1 3	
		3 2 4			321	

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA06 BA26 BA27 BA42 BA47 BB13 BB42 BB48 BB49 BC03 BC04 BC22

> 2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z FB02 HA07 HA09 KA02 MA10

4F071 AA01 AA09 AE22 AF08Y AF31Y AF35Y AH19 BC01

4F100 AH01B AH01H AJ06A AK01A AR00B AR00C BA02 BA03 BA07 BA10A BA10B BA10C CA30B GB41 GB90 JD04 JL02 JN10C JN30A JN30B YY00A

4J002 AB021 BG061 BK001 EA066
EC016 ED056 EE036 EF076
EF116 EH126 EL076 EL096
EN066 EP016 ES006 ET006
ET016 EU026 EU036 EU116
EU136 EU146 EU176 EU226
EU236 EV046 EV236 EV266
EV306 EV326 FD206 GF00 .

5G435 AA06 AA14 BB12 FF05 HH04 KK05